PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-233800

(43) Date of publication of application: 27.08.1999

(51)Int.CI.

H01L 31/04

(21)Application number: 10-029730

(71)Applicant: SHARP CORP

(22)Date of filing:

12.02.1998 (72)Invento

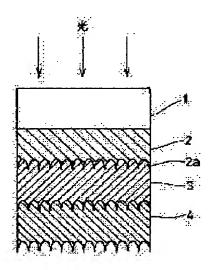
(72)Inventor: ITO SUSUMU

NAKANISHI TAKESHI KISHIMOTO KATSUSHI OUCHIDA TAKASHI TACHIBANA SHINSUKE SANNOMIYA HITOSHI

TANIGUCHI HIROSHI NOMOTO KATSUHIKO

(54) SUBSTRATE FOR SOLAR CELL, MANUFACTURE THEREOF AND SEMICONDUCTOR ELEMENT (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a highly versatile solar cell substrate material at low cost by a method wherein there is provided, on the substrate, a transparent conductive film composed of zinc oxide having recesses and projections by etching in an acid or alkali solution on the surface. SOLUTION: A ZnO film 2 (transparent conductive film) in which Ga atoms of about 2 × 1021 cm3 as impurities are doped is formed on a glass substrate 1, having a film thickness of about 800 nm, and the substrate 1 is dipped in an acetic acid aqueous solution at 25° C and left stand for 210 sec., and the substrate 1 is dipped in flowing water to stop an etching reaction. Then, a film thickness of the ZnO film 2 is decreased to average 400 nm to form a recessed and projected shape 2a. A p-type amorphous silicon carbon film, a buffer layer of an amorphous silicon carbon film, an i-type amorphous silicon film, and an n-type amorphous silicon film 3 are laminated on the obtained substrate 1 to form an indium oxide tin/silver film as a rear electrode 4. Accordingly, short-circuited current density is remarkably enhanced by light diffusion effects by the transparent conductive layer having recesses the projections on the surface, and conversion efficiency of a solar cell is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against xaminer's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

数(4) (4 盂 翻 (IS 公 (19) 日本因格群庁 (1 P)

(11) 符群出欧公区母母

特開平11-233800

(43)公開日 平成11年(1999)8月27日

H011 31/04 **CONTRA** H01L 31/04 (51) Int CI.

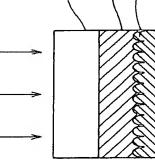
鼠 G

(21) 出回番号	特四平10-29730	(71) 出瓦人 000005049	. 67000000
			シャープ株式会社
(22) 出四日	平成10年(1998) 2月12日		大阪府大阪市阿倍班区長池叮22套22号
		(72) 発明者	40 年
			大阪府大阪市阿倍班区長池叮2252号 シ
			ヤーブ株式会社内
		(72) 発明者	中面 ひ
			大阪府大阪市阿倍野区長地叮2252号 シ
			ャーブ株式会社内
		(72) 発明者	岸本 克史
			大阪府大阪市阿倍亞区長池叮22番22号 シ
			ャープ株式会社内
	,	(74) 代理人	(74)代理人 弁理士 野河 倡太郎
			の体画に移く

太四位池用基板、その頃造方法及び半切体表子 (54) [発斑の名称]

【課題】 光拡散効果により高い変換効率を有する太陽 【解決手段】 基板上に、表面に酸又はアルカリ溶液で のエッチングによる凹凸を有する透明導電膜を備えてな **電池用基板を提供することを目的とする。**

5 太阳電池用基板



|特許請求の短囲

のエッチングによる凹凸を有する酸化亜鉛からなる透明 υ、0.1~10μmのビッチを有する請求項1記数の 【翻求項2】 凹凸が、0: 1~1.2 mmの高さを有 【翻求項1】 基板上に、表面に数又はアルカリ溶液で 導電膜を備えてなることを特徴とする太陽電池用基板。 太阳電池用基板。

含有する2n0膜である鯖水項1又は2記銭の太陽電池 【開求項3】 - 均電膜が、Ga又はA1を不純物として

俊層膜である語求項1~3のいずれか1つに記憶の太陽 取池用其板, けてC独配向性が高くなる翻求項4記数の太陽電池用基 【構求項6】 基板上に酸化亜鉛からなる透明等電膜を グすることにより表面に凹凸を形成することを特徴とす る請求項1~5のいずれか1つに記載の太陽電池用基板 形成し、該透明導電膜を酸又はアルカリ溶液でエッチン の製造方法。

酢酸、蠟酸の1種又は2種以上の混合物である鯖末項6 【精束項7】 酸溶液が、塩酸、硫酸、硝酸、フツ酸、 記載の太陽電池用基板の製造方法。

臨以上の混合物である請求項6記数の太陽電池用基板の 【鯖求頃8】 アルカリ溶液が水酸化ナトリウム、アン モニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム 1 種又は2 说话方法。 【請求項9】 基板上に透明等電膜を形成した後、かつ エッチングする前にアニールする鯖水項 6 記载の太陽電 池用基板の製造方法。

類求項1~5のいずれかに記載の太陽 **電池用基板上にアモルファスシリコン又はアモルファス** シリコン合金のp層、i層及びn層が形成され、さらに 坂n凮上に導電層が積層されてなる半導体素子。 [発明の詳細な説明] [題求四10]

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は太陽電池用基板、そ の製造方法及び半導体素子に関する。

太陽電池の効率を上げるため、光拡散にて短絡光電流密 度を高める検討がなされている。これに使用される材料 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、 (0000)

として、主に、Sn02テクスチャー付ガラス基板が用

[0003] しかし、この方法ではプロセス的には簡便 な方法であるが、膜厚分布による斑が発生しやすいとい いられており、このようなガラス基板は、通常、ガラス う問題がある。また、製造コストが高く、量産性に欠け 基板上に常圧CVD法によりSn0₂膜を形成すること こより得られる。

されたものであり、低コストで汎用性に貧む太陽電池用 5ため、太陽電池用の基板として使用して太陽電池を量 の基板として好適に使用することができる材料を提供す **啻するのには適していない。本発明は上記課題に鑑みな** ることを目的とする。

[0004]

陽馆池用基板が提供される。また、基板上に酸化亜鉛か に、表面に散又はアルカリ溶液でのエッチングによる凹 凸を有する酸化亜鉛からなる透明等電膜を備えてなる太 らなる透明導電膜を形成し、該透明導電膜を酸又はアル カリ溶液でエッチングすることにより表面に凹凸を形成 【課題を解決するための手段】本発明によれば、基板上 する上記太陽電池用基板の製造方法が提供される。

ン合金のp周、1層及びn層が形成され、さらに該n層 [0005]さらに、本発明によれば、上記太陽電池用 基板上にアモルファスシリコン又はアモルファスシリコ 上に母知图が根層されてなる半導体素子が提供される。 00001 【発明の実施の形態】本発明の太陽電池用基板に使用さ あれば特に限定されるものではなく、ガラス基板、ステ れる基板としては、通常、基板として使用されるもので のからなる樹脂基板は、金属基板に200℃以上の温度 に耐えられる樹脂が塗布された基板、樹脂基板に金属層 ファ層等又はこれらが組み合わされて形成された基板で あってもよい。 基板の厚さは特に限定されるものではな ド、ポリピニル毎の200℃程度の温度に耐えられるも 金属や半導体等による他の導電膜あるいは配線圏、バッ が形成された基板等、種々のものが挙げられる。 なお、 この基板は、基板の利用糖様に応じて、さらに絶録膜、 いが、道当な強度や血量を有するように、例えば0. ンレスあるいはアルミニウム等の金属基板、ポリイミ

[00007] 基板上に備えられる数化亜鉛からなる透明 D、化学式Z n Ox (0.8 ≤ x < 1)で扱される。近 **専電膜は、通常電極として使用される透明な導電膜であ** 明な導電膜としては、他にSn02 、ITの等か挙げら る半草体素子周の形成では、遠元性の水素プラズマ気体 例えばスパッタリング法、CVD法、電子ヒーム蒸犂法 **等により形成することができるが、なかでもスパッタリ** れるが、広く一般に行われているプラズマCVD法によ にさらされるために、導電膜が耐ブラズマ性を持つこと ング法が好ましい。膜厚は特に限定されるものではない **が重要である。よって、耐プラズマ性という観点から、** 特にZnO* が好ましい。この導電膜は、公知の方法、 ~30mm程度であることが好ましい。

【0008】この透明専電膜の表面には、凹凸か形成さ れている。凹凸は、可視光領域の光の波長程度、0.1 ~1: 2μm程度の高さを有していることが好ましく、 より好ましくは、0. 1~1. 0 μm程度、さらに好ま しくは、可視光領域の光の波長の半分程度、0.1~ め、例えば、0.1~2µm程度が挙げられる。

8

明導電膜には不純物が、例えば、5×10²⁰~5×10 【0009】また、透明導電膜は、GB又はA1を不純 よ、イオン注入、不純物拡散法等により含有させること げできる。また、スパッタリング法に用いるターゲット にはじめから含有させてもよい。この際、形成された迅 【0010】さらに、この過明等危膜は、1層で形成さ れていてもよいし、2 層以上の積層膜で形成されていて 基板に遠い層から近い層にかけてC軸配向性が連続的に い。ここで、C軸配向性が高いとは、X線回折法で得ら れる結晶による回折ピークで2 n O膜のC軸配向を示す (001) 方位のピークの積分強度の割合か70%以上 21cm-3程度の**迫度で含有されていることが好ましい**。 **もよい。2 層以上の積層膜で形成されている場合には、** 各層の結晶状態が異なることが好ましい。具体的には、 めとして含有していることが好ましい。これら不純物 又は段階的に高くなるように形成されることが好まし 0. 1~10μmのビッチを有することが好ましい。 6 μm程度の高さを有している。また、凹凸は、 の場合を意味する。

を以下に説明する。まず、上述したように基板上に透明 が好ましい。アルカリ溶液は、1団量%~10団量%程 【0011】本発明における太陽電池用基板の製造方法 **専電膜を形成する。次いで、この通明等電膜を酸又はア** ルカリ帝孫でエッチングすることにより表面に凹凸を形 は、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、フツ酸、酢酸、蟷酸等 の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。なかでも塩 数、酢酸が好ましい。また、アルカリ溶液としては、水 酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化 る。なかでも水酸化ナトリウムが好ましい。これら酸溶 強は、例えば0.05四量%~5四量%程度の過度で使 用することができ、特にこれらのうち比較的弱い酸の場 合には、0.1回量%~5回量%程度の消度であること カルシウム等の1種又は2種以上の混合物が挙げられ 成する。この際に使用することができる酸溶液として 度の遺匿であることが好ましい。

[0012] なお、本発明の方法においては、透明導電 れの雰囲気中で行ってもよく、圧力は特に限定されない アニール過度は、例えば、180~700℃程度の過度 **摸を形成した後、エッチングする前に、アニールしても** よい。アニールは、炉アニール、コンベアアニール等の 中、窒素ガス等の不活性雰囲気中、酸素雰囲気中のいず b、例えば、0.01~100mTorrの圧力範囲か 【0013】また、本発明における半草体素子は、主と して上記で太陽電池用基板として挙げられている表面に 透明導電器を備えた基板上に、アモルファスシリコン又 挙げられる。また、真空中でアニールを行ってもよい。 方法により行うことかできる。また、アニールは大気 範囲で、10~180分間程度行うことが好ましい。

る各層の間にはシリコンによるパッファ眉や中間層等を い。また、アモルファスシリコン合金の街周配を構成す 形成してもよい。さらに、アモルファスシリコン合金と **導電圏との間にも透明電極層やその他の導電層を形成し 蕁瓜周とアモルファスシリコン合金の墳周層との間に、** 金属による電極圏やその他の導電層等を形成してもよ

法、例えばCVD法等の方法により通常の摂厚、通常の 不純物種、不純物資度で形成することができる。上記半 **尋体素子の具体的な構成としては、例えば、ガラス基板** 上に透明電極層が形成された本発明の太陽電池用基板の もの、金属基板、樹脂基板上に金属膜が形成されて構成 された基板上に透明電極層が形成された本発明の太陽電 し、さらにこの上に通明電極層からなる電極層を形成し としては、ZnOのほか、SnO2、ITO等を使用す ることができる。また、金寅膜としては、通常電極とし て使用できる導電膜、例えば、金、白金、鼠、銅、アル **ァスシリコン合金の積層層を構成する各層は、公知の方** 上に、アモルファスシリコン又はアモルファスシリコン の上に透明等電層及び金属膜からなる電極層を形成した **池用基板の上に、アモルファスシリコン又はアモルファ** 半時体素子の使用糖様に応じて適宜選択することかでき **合金のp層、i層及びn層をこの頃で形成し、さらにこ** たもの等が挙げられる。ここで、アモルファスシリコン 又はアモルファスシリコン合金上に形成する透明導電層 【0014】上述のアモルファスシリコン又はアモルフ ミニウム等を使用することができる。これらの模厚は、 スシリコン合金のn層、i層及びp層をこの頃に形成

[0015]

[発明の実施の形態] 実施例1

この際、基板1の温度を150℃に保持し、アルゴン圧 上に、不純物としてGa原子を2×10²¹cm-³程度ド ープした2n0膜2(透明導電膜)をマグネトロンスパ カ6mTorr、投入パワー密度2.5W/cm²とし た。成膜された2n0膜2のシート抵抗は60で、可視 図 1 に示したように、遊光性絶縁性基板として厚さ 1~ ッタリング法により、膜厚800mm程度で成膜した。 4 mm程度のガラス基板1を使用し、このガラス基板1 光領域での遊光性は80%以上であった。

[0016]次いで、25℃に液温を保持した1田量% の酢酸水溶液に得られた基板1を浸した後、水溶液を2 チング反応を停止させた。このエッチングにより、80 平均膜厚400nmに減少し、シート抵抗が120とな った。この2 n O 膜 2 の膜表面を走査電子顕微鏡で詳細 に観察すると、表面に直径200nm~800nmの円 ことが確認された。また、この2n0膜2における波長 10秒間静置した。その後、基板1を流水に浸し、エッ 形の穴が無数に存在し、凹凸形状2mが形成されている 0 nmであった2nの膜2の膜厚がエッチングによって

はアモルファスシリコン合金のp層、i層及びn層、苺

取留が積層されてなる。なお、基板上に形成された透明

600nmの光に対するヘイズ率を測定すると、18%

ズマCVD法により、水素化非晶質シリコン模3を成膜 した。この水素化非晶質シリコン膜 3は、膜厚 12 nm 【0017】このようにして得られた基板1上に、ブラ のp型非晶質シリコンカーボン膜、膜厚15mmの非晶

質シリコンカーボン膜のバッファ層、膜厚450mmの リコン膜3を積層することにより形成した。各膜の成膜 i 型非晶質シリコン模及び膜厚30mmのn型非晶質シ 条件を扱1に示す。

[0 0 1 8] [表1] a Ę S 2222 PH, 1113 В, Н. اااہ н. 2222 CH. 00 I S I H. PB学のログリントがは バッファロ 1般体のログリコンロ n 図字のログロ

【0019】続いて、得られた水素化非晶質シリコン膜 3上に、スパッタリング法により、裏面電極4として敵 化インジウム鍋/銀膜を膜厚 6 0 nm/5 0 0 nmで形 ラス基板1を用い、2n0膜を酢酸で処理しなかった場 成し、蒋膜太陽電池を作製した。また、上記と同様のガ 合の薄膜太陽電池を比較例1として作製した。

を阅定して、太陽電池としての特性を評価した。その結 **専電膜として酸化鍋を熱CVD法により形成して海膜太**

隔電池を作製したものを従来例として示す。

[0021]

1. 5 (標準太陽光スペクトル)の下で電流一電圧特性 果を表2に示す。なお、上記と同様のガラス基板に透明

00.0 曲切因子 200 超超口斑 四数位用 [表2] 3 (aA/ca³) 25.0 [0020] 得られた薄膜太陽電池を、それぞれ、AM ZnO. 醉四如四 ZnO. 未购型 口化的 计同位单位数

0.7.0 8

12. 1mA/cm² から16. 7mA/cm² に上昇 太陽電池の特性が向上することが確認された。特に、短 線因子の低下分を補い、全体として従来例の薄膜太陽電 [0022] 実施例1の薄膜太陽電池では、短絡電流が た、変換効率が1.3%から10.0%になり、通明電 極の酸エッチングによる基板凹凸によって、確実に海膜 る。さらに、従来例と比較した場合にも、特性において しており、40%程度改善していることがわかる。ま 格電流が増加することによる改善が大きいことがわか それを上回る結果が得られた。短絡電流の増加分か、 他に比較して良好な特性を有することがわかる。 [0023] 実施例2

ロンスパッタリング法で、模写500nm程度で成膜し 量%の塩酸に得られた基板を浸した後、60秒間水溶液 を2×10²¹cm⁻³程度ドーブした2n0膜をマグネト た。この際、基板の温度を300℃に保持し、アルゴン にて成膜した。待られたZnO膜のシート抵抗は5.5. 【0024】次いで、25℃に液温を保持した0.5型 **実施例 1 と同様のガラス基板上に不純物としてG8原子** 圧力を3mTorr、投入パワー密度2.5W/cm² Ωで、可視光領域での過光性は80%以上であった。

された。また、この2n0膜における波長600mの 1と同様の方法で同様の水素化非晶質シリコン膜を成膜 反応を停止させる。このエッチングにより、500mm であった 2 n O 膜の膜厚がエッチングによって平均膜厚 の際の2n0膜の膜表面を走査電子顕微鏡で詳細に観察 **が無数に存在し、凹凸形状が形成されていることが確認** した。続いて、得られた基板上に、実施例1と同様の方 200mmに減少し、シート抵抗が140となった。こ すると、表面に直径300nm~400nmの円形の穴 [0025] このようにして得られた基板上に、実施例 光に対するヘイズ率を測定すると、18%であった。

た。また、上記と同様のガラス基板を用い、2 n 0 膜を 法で、同様の裏面電極を形成し、薄膜太陽電池を作製し 塩酸で処理しなかった場合の蒋膜太陽電池を比較例2と して作製した。

【0026】得られた薄膜太陽電池をAM1.5 (標準 太陽電池としての特性を評価した。その結果を扱3に示 太陽光スペクトル)の下で電流一電圧特性を資定して、

を静置した。60秒後、基板を流水に浸し、エッチング

Ŧ

	罗朝留常旧杂	西部書院	開放幕压	44 83	克拉沙森
		(m/cm²)	3		8
大衛 大衛 大衛 大衛 大衛 大衛 大衛 大衛 大衛 大衛 大衛 大衛 大衛 大	ZnO、複数処理 ZnO、未処理	16.8	0.87 0.86	0. 71	10.4
*			8	1	9.9

12.0mA/cm²かち16.8mA/cm²に上昇 線因子の低下分を補い、全体としては従来例による薄膜 (0028) 実施例2の薄膜太陽電池では、短絡電流が た、変換効率が7. 4%から10. 4%になり、透明電 **気の酸エッチングによる基板凹凸によって、確実に薄膜** 太陽電池の特性が向上することが確認された。特に、短 5。さらに、従来例と比較した場合にも、特性において それを上回る結果が得られた。短絡電流の増加分が、曲 太陽電池に比較して良好な特性を有することがわかる。 しており、40%程度改善していることがわかる。ま 路電流が増加することによる改善が大きいことがわか [0029]実施例3~7

契施例1と同様のガラス基板を使用し、このガラス基板 上に透光性絶縁性基板として厚さ1~4mm程度のガラ ス基板を使用し、このガラス基板上に不純物としてGa 原子を2×10²¹cm⁻³程度ドープしたZnO膜をマグ

ネトロンスパッタリング法で、膜厚800nm程度で成 膜した。この際、基板の温度を150℃に保持し、アル ゴン圧力を6mTorr、投入パワー密度2.5W/c m²として成膜した。得られたZnO膜のシート抵抗は 【0030】次いで、25℃に液過を保持した1重量% の際、酢酸水溶液に浸す時間を30から240秒間の範 田とした。その後、基板を流水に浸し、エッチング反応 を停止させる。このエッチングにより、得られた基板の シート抵抗、波長600mmの光に対するヘイズ年を選 定した。その結果を表もに示す。なお、酢酸水溶液に浸 の酢酸水溶液に得られた基板を浸した後、静置した。こ 60で、可視光領域での透光性は80%以上であった。 す時間か210秒間の場合は実施例1と同様である。 [0031]

[表4]

₩ 安 東 (%)	20000000000000000000000000000000000000
短路電流 (m/co²)	4400 × 88
ヘイズ (%)	1 1 2 0 0 0 1 1 2 0 0 0 0 1 1 2 0 0 0 0
~ 一 が (G)	0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1757/1 時間 (後)	1000000 100000000000000000000000000000
	比実実实实实实证 欧施施施施施施施 别例例例例例例例例 「3045917

【0032】得られたZnO膜の表面を走査電子取微鏡 で詳細に観察すると、表面に直径200nm~800n に、実施例1と同様の方法で、同様の水素化非晶質シリ mの円形の穴が無数に存在して、凹凸形状が形成されて いることが確認された。このようにして得られた基板上 コン膜を成膜した。

[0033]続いて、実施例1と同様の方法で、同様の 裏面電極を形成し、薄膜太陽電池を作製した。得られた 海膜太陽低池をAM1.5 (標準太陽光スペクトル)の 下で電流一電圧特性を測定して、太陽電池としての特性 を評価した。その結果を表4に示す。

【0034】エッチング時間を長くすることで、ヘイズ まで増加することがわかった。また、ヘイズ率が18% になっとところで、変換効率が10.0%で殷大値をと り、その後、若干ではあるが低下し始めた。これは短絡 ¥は殴大19%まで、短格電流は16.8mA/cm²

ズマCVD法による水素化非晶質シリコン膜の成膜条件 とができる。さらに、従来例と比較した場合にも、広い 範囲のエッチング条件で良好な特性を有することがわか を最適化することによりさらなる特性向上を期待するこ 電流以外の開放電圧、曲線因子が低下したためで、プラ

[0035]実施例8~9

実施例1と同様のガラス基板を使用し、このガラス基板 上に不純物としてGa原子を2×10²¹cm-³程度ドー プした2n0膜2をマグネトロンスパッタリング法で条 [0036] 成膜された各膜の可視光領域での透光性は 件を変えて成膜した。この際の成膜条件を表5に示す。 80%以上であり、シート抵抗は表5のとおりであっ

[0037] [表5]

れた基板上に、実施例1と同様の方法で、同様の水素化 非晶質シリコン膜を成膜した。 **【0038】次いで、25℃に液温を保持した0.5**型 量%の塩酸に得られた基板を浸した後、塩酸水溶液を静

困した。その後、基板を流水に浸し、エッチング反応を nmの光に対するヘイズ率を阅定した。その結果を装ら 【0039】この際の2n0膜の表面を走査電子顕微鏡 m~400nmの円形の穴が無数に存在し、凹凸形状が

停止させる。得られた基板のシート抵抗及び波長600

铸膜太陽電池をAM1.5 (標準太陽光スペクトル)の [0040]続いて、実施例1と同様の方法で、同様の **裏面電極を形成し、薄膜太陽電池を作製した。得られた** 下で電流一電圧特性を測定して、太陽電池としての特性 を評価した。その結果を表6に示す。

[0041] [發6]

で詳細に観察すると、実施例の膜表面には直径300n

形成されていることが確認された。このようにして得ら

(%) 基份。	10.4 9.5 9.4
短路電流 (m/cm²)	16. 7 16. 9 15. 7
イン・アンドル (米)	121 248
Υ₩̈́ _С	2 8 2 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9
1957/ 開開 (数)	3 0 1 0 5
	埃施列2 埃施列8 埃施列9

[0042] 表6の結果からは、ZnO膜の広範な成膜 基板表面に凹凸が形成され、これに起因する光り閉じ込 め効果によって短絡電流を増大させ、薄膜太陽電池の特 条件において、ZnO膜の酸によるエッチングによって 性改善に効果があることを示している。

[0043] 安施例10

上に不純物としてGa原子を2×10²¹cm⁻³程度ドー 50℃に保持し、アルゴン圧力を6mTorr、投入パ ワー密度2.5W/cm² として成膜した。成膜された ZnO膜のシート抵抗は6Ωで、可視光節域での過光性 **契施例1と同様のガラス基板を使用し、このガラス基板** プしたZnO膜をマグネトロンスパッタリング法で、膜 厚800nm程度で成膜した。この際、基板の過度を1 は80%以上であった。

性の水溶液に得られた基板を480秒間渡した後、静置 した。その後、基板を流水に浸し、エッチング反応を停 [0044]次いで、25℃に液温を保持したアルカリ 上させる。なお、ここで使用したアルカリ性の溶液は、

NH3 :H2 O2 :H2 O=1:1:2 0の組成比を有 する溶液を使用した。このエッチングにより、800n mであった膜厚をエッチングによって平均膜厚500n nの膜表面を走査電子顕微鏡で詳細に観察すると、表面 在し、凹凸形状が形成されていることが確認された。ま には直径200nm~800nmの円形の穴が無数に存 Eに減少し、シート抵抗が10gとなった。この際のZ た、ZnO膜における波長600nmの光に対するヘイ **ズ率を測定すると、14%であった。**

1と同様の方法で、同様の水素化非晶質シリコン膜を成 膜した。続いて、実施例1と同様の方法で、同様の裏面 **電極を形成し、薄膜太脇電池を作製した。得られた薄膜** 太陽電池をAM1.5 (標準太陽光スペクトル)の下で 和流一電圧特性を測定して、太陽電池としての特性を評 [0045]このようにして得られた基板上に、実施例 **価した。その結果を表7に示す。**

[0046] [表7]

8 0.69 田鶴因子 ZnO、7449処理 16.0 0.86 西部集演 医放集压 S (m/cm²) **海管医療回收**

2. 1mA/cm² から16. 0mA/cm² に上昇し ルカリエッチングによる基板凹凸によって、確実に清膜 [0047] 実施例の薄膜太陽電池では、短絡電流が1 変換効率が7.3%から9.5%になり、過明電極のア ており、30%程度改善していることがわかる。また、

太陽電池の特性が向上することが確認された。特に、短 絡電流が増加することによる改善が大きいことがわか

実施例 1 と同様のガラス基板上に、スパッタリング法に [0048] 実施例11

9

拉路安风 (m u)

電力密度

ArEt

其板道度 g

(W/cm3)

(alorr)

200

torr、パワー7.25kW条件で3000A成膜し より、Gaを2×10²¹cm⁻³程度の過度で含有する2 r、パワー7. 25kWで膜厚3000A成膜した。第 二層ZnO膜12bは基板温度300℃、ArE20m nO膜を二層積層形成した。ガラス基板に近い第一層Z n O膜12aは基板温度150℃、Ar圧6mtor

n O膜12aのX線回折測定を行った。その結果を図2 [0049] 成膜後、第一層ZnO膜12b、第二層Z

及び図3に示す。図2及び図3に示したように第一層2 n O 膜 1 2 b は(0 0 2) ピークのみで C 独配 向性 が強

いが、第二層2n0膜12gは(101)ピークが現れ ており、C铂配向性が乱れていることがわかる。これを モデルにすると図4の断面図のように装すことができ [0050] このようにして得られたZnO膜を1 国量 %の酢酸で210秒間エッチングし、乾燥後、シート抵 **抗及びヘイズ率を測定した。得られた結果を表8に示**

[0051] [聚8]

	てなる。	シ雄一が近人	はなり	和故口压	由田田	Ħ
	<u>×</u>	(D/0)	(1se/DA/cn*)	(Vec/V)	<u>E</u>	_
捏	Ξ	6.9	16.8			2
1 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3	2.		16.5	0.88	0. 70	=
78		~-	<u></u>			oi e
¥ 8	?:		-			
Š	11.6	7 .0	2.0			oń.

ŝ

、と同様の方法で、同様の水素化非晶質シリコン膜を成 曲線因子FF、変換効率のの測定を行った。得られた結 [0052] このようにして得られた基板上に、実施例 関した。続いて、実施例1と同様の方法により、同様の **裏面電極を形成し、薄膜太陽電池を作製した。何られた 英膜太陽低池に、ソーラーシミュレータによりAM1.** 5 (標準太陽光スペクトル)、 100mW/cm2の凝 以太陽光を開射し、短格電流密度Jsc、関放電圧Voc、 果を扱8に示す。

エッチング液として 0.5 国量%塩酸を使用した。それ 以外は実施例11と同様の方法で薄膜太陽電池を作製 し、同様に評価した。得られた結果を表8に示す。 [0053] 实施例12 [0054] 玻瓶例13

エッチング液として 3 国量%NAOHを使用した。それ 以外は実施例 1 1 と同様の方法で薄膜太陽電池を作製 し、同様に評価した。得られた結果を表8に示す。 [0055] 比較例3

それ以外は実施例1と同様の方法で薄膜太陽電池を作製 基板上に2n0を形成後、エッチングを行わなかった。

ななない 8 強要が 祖岱G雄 日本GE 記成 (1.c/aVcr*) (Vo.c/V) γ森α 1数/ 1 数/ □

電池を作製した。得られた蔣膜太陽電池に、ソーラーシ 【0060】このようにして得られた基板上に、実施例 11と同様の方法で、同様のp層、1層及びn層からな る水素化非晶質シリコン膜を成膜した。続いて、契施例 1と同様の方法で、同様の裏面電極を形成し、薄膜太陽 ル)、100mW/cm2の疑似太陽光を照射し、短格 ミュレータにより A M 1. 5 (標準太陽光スペクト

し、同様に評価した。得られた結果を表8に示す。 [0056] 比較例4 Sn02テクスチャー付ガラスを基板として使用し、こ の上に実施例1と同様の方法で蒋膜太陽電池を作製し、 同様に評価した。得られた結果を喪8に示す。

[0057] 実施例14

史筋例1と同様のガラス基板を使用し、このガラス基板 上に、スパッタリング法により、Gaを2×1021cm た。この際、基板過度を150℃、Ar圧を6mtor r、パワーを7.25kWで成膜した。得られた基板を -3程度の領度で含む2n0膜を膜厚8000A形成し

【0058】アニール後、得られた膜のX線回折測定を (002) ピークが増加していることがわかる。このよ うにして得られたZnO膜を1盟母%の酢酸で240秒 間エッチングし、乾燥後、シート抵抗及びヘイズ率を測 行った。その結果を図らに示す。図5からZnO膜の

200℃で0.5時間、大気中でアニールした。

定した。得られた結果を表りに示す。 [0059]

(表9)

電流密度 Jsc、開放電圧 Voc、曲線因子 FF、変換効率 7の測定を行った。何られた結果を表9に示す。 [0061] 突施例15

様の方法で蔣膜太陽電池を作製し、同様に評価した。得 ング時間を60秒間とした。それ以外は実施例14と同 エッチング液として 0.5 皐母%塩酸を使用し、エッチ られた結果を表9に示す。

[0066]また、本発明の半導体素子によれば、上記 本発明の太陽電池用基板上にアモルファスシリコン又は アモルファスシリコン合金のp周、1周及びn層が形成 ことに太陽低池の変換効率が向上した、良好な特性を有 するとともに、信頼性の高い素子を、簡便な製造方法、 され、さらに該の層上に導電層が積層されてなるため、 ひいては低い製造コストで実現できることとなる。 ング時間を50秒間とした。それ以外は奥施例14と同 **様の方法で蒋膜太陽電池を作製し、同様に評価した。得**

【図1】本発明の太陽電池用基板を使用して作製された [図面の簡単な説明]

れ以外は実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を作製

基板上に2n0を形成後、アニールを行わなかった。

られた結果を扱りに示す。

[0063] 共数图5

、同様に評価した。得られた結果を表りに示す。ま

た、得られた膜のX線回折測定を行った。その結果を図

【図2】本発明の太陽電池用基板における第一周目の透 明苺電膜のX線回折パターンを示した図である。 太陽電池の構造を示す概略断面図である。

【図3】本発明の太陽電池用基板における第二層目の通 【図4】本発明における2層構造の透明等電膜を備える 明導電膜のX線回折パターンを示した図である。

に実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を作製し、同

敬に評価した。得られた結果を表りに示す。

[0065]

SnO2テクスチャー付ガラスを基板を使用し、この上

[0064] 比較例6

5に示す。

[発明の効果] 本発明によれば、基板表面に、表面に凹

凸を有する透明等電層を備えるため、光拡散効果による 短格電流密度を飛躍的に向上させることができ、ひいて

[図5] 本発明の太陽電池用基板をアニールした場合と しない場合における透明導電膜のX線回折パターンを示 太陽電池用基板の模式断面図である。 した図である。

(符号の説明)

は、太陽電池の変換効率を向上させることができる。特

こ、表面の凹凸が、0.1~1.2 μmの高さを有し、

1~10 mmのピッチを有する場合、透明等電膜

Zn0膜(透明均電膜) 2 a 凹凸形状 アモルファスシリコン图

る場合、なかでもこの透明導電膜が、結晶状態の異なる 遠い層から近い層にかけて C軸配向性が高くなる場合に

2層以上の積層膜でる場合、この透明時電膜が、基板に は、さらに太陽電池の変換効率を飛臨的に向上させるこ

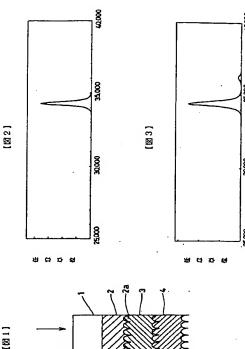
Ga又はAlを不純物として含有するZnO膜であ

英西知杨

12a 第二個ZnO膜

第一層ZnO膜 12 b

[図3]

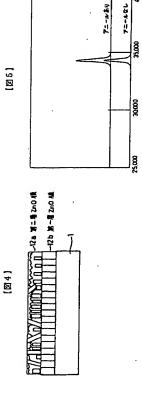


 $\widehat{\mathbf{z}}$

エッチング液として 0. 1 珥量%硫酸を使用し、エッチ

[0062] 突施例16





フロントページの指数

(72)発明者 大内田 敬 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

キーブ株式会社内 (72)発明者 立花 伸介 大阪府大阪市回倍野区長池町22巻22号 シャーブ株式会社内

(72)発明者 三宮 C 大阪府大阪市阿倍野区長池町22巻22号 シャープ株式会社内 (72)発明者 谷口 浩

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ヤーブ株式会社内

(72)発明者 野元 克彦 大阪研大阪市岡倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内